



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑩ DE 44 35 743 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 11 D 3/08  
C 11 D 3/10  
C 11 D 3/06  
C 11 D 17/00

②1 Aktenzeich n: P 44 35 743.5  
②2 Anmeldetag: 6. 10. 94  
④3 Offenlegungstag: 24. 8. 95

DE 44 35 743 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
17.02.94 DE 44 04 964.1

⑦1 Anmelder:  
Chemolux S.a.r.l., Foetz-Mondercange, LU

⑦4 Vertreter:  
Becker, M., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 70597 Stuttgart

⑦2 Erfinder:  
Volk, Harald, Dr., Mondercange, LU; Kronwitter,  
Christoph, Luxemburg/Luxembourg, LU

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, bei dem in einer ersten Stufe eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente unter Zumischung mindestens einer ersten Flüssigkomponente, die mindestens einen als Bindemittel für die pulverförmige Reinigungsmittelkomponente wirkenden Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer zu Granulateilchen granuliert wird, in einer zweiten Stufe die gebildeten Granulateilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente, die mindestens einen Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, getrocknet werden, sowie ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, das das Mehrkomponenten-Granulat enthält.

DE 44 35 743 A 1

Die folgenden Angaben sind d n vom Anmelder eing reicht n Unterlag n ntnommen  
BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 034/448

11/30

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates, das nach dem Verfahren hergestellte Mehrkomponenten-Granulat sowie ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, das das Mehrkomponenten-Granulat enthält.

Die überwiegende Mehrzahl der zur Zeit auf dem Markt befindlichen granulären maschinellen Wasch- und Spülmittel werden aus Grundstoffen hergestellt, die in granulärer Form vorliegen. Das bedeutet, daß jede Komponente als getrenntes Granulat vorliegt. Diese verschiedenen Granulate werden in üblicher Weise im Sprühmischverfahren unter Aufdüsen von flüssigen Komponenten wie z. B. Tensiden oder Entschäumern zu dem gewünschten Endprodukt verarbeitet. Dabei dienen die flüssigen Komponenten gleichzeitig zum Binden des Staubes und des Abriebs.

Die klassischen Reiniger wurden so aus den granulären Komponenten Tripolyphosphat, Metasilikat, Aktivchlorspendern wie z. B. Dichlorisocyanurat, Tensid und evtl. Soda, Entschäumer und Duftstoffen erhalten. Der pH-Wert einer 1% Lösung dieser Reiniger in Wasser liegt dabei im allgemeinen zwischen 11 und 12. Die Gebrauchseigenschaften werden sehr stark durch die Kornstruktur, Kornverteilung und das Schüttgewicht der einzelnen Komponenten beeinflusst. Insbesondere kann es bei dem Transport oder dem Umfüllen, sogar schon bei der Abfüllung der im Produktionsbetrieb zu einer Separation der einzelnen Komponenten kommen, wenn die genannten Parameter Kornverteilung und Schüttgewicht nicht genau aufeinander abgestimmt sind. Das bedeutet, daß die Homogenität des Endproduktes beim nachgeschalteten Transport oder Handling stark beeinträchtigt werden kann, was unter ungünstigen Voraussetzungen zu stark variierenden Resultaten bei der Anwendung führen kann. Dies gilt in gleichem Maße auch für Reiniger, die in gewerblichen Spülmaschinen zum Einsatz kommen. Diese Reiniger enthalten neben den bereits genannten Bestandteilen oft auch noch Natriumhydroxid in Form von feinen Perlen, um die Alkalität zu erhöhen, da diese Reiniger oft bei sehr kurzen Verweilzeiten des Spülgutes bereits eine hohe Leistung zeigen müssen.

Neben den oben erwähnten klassischen Reinigern sind sogenannte niedrigalkalische und kompakte Reiniger für das maschinelle Spülen und Waschen entwickelt worden. Diese neue Generation der Reinigungsmittel kann sowohl auf der Basis von Phosphat als Komplexbildner und Builder als auch auf der Kombinationen von organischen Komplexbildnern wie Citrat mit Polycarboxylaten als Dispergiermittel basieren. Als milde Alkaliträger werden in diesen Produkten Disilikat und Soda eingesetzt, so daß der pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung dieser Reiniger zwischen 10 und 10,5 liegt.

Auch bei diesen neuen granulären niedrigalkalischen Wasch- und Spülmitteln überwiegt die Herstellung nach dem sogenannten Sprühmischverfahren, das in verschiedenen Aggregaten sowohl kontinuierlich als auch im Batch-Verfahren durchgeführt werden kann. Beispielhaft für solche Aggregate werden hier Mischertypen wie Pflugscharmischer, Doppelwellenmischer, Nauta Mischer, Zig-Zag-Mischer und Telschig-Mischer genannt. Da auch hierbei die einzelnen Komponenten als Granulate vorliegen, treten die gleichen Probleme wie bei den klassischen Produkten auf.

Für die Formulierung der klassischen Produkte stehen allerdings seit einiger Zeit genau aufeinander abge-

stimmte Granulate der Hauptkomponenten Phosphat, Metasilikat und Soda zur Verfügung, so daß durch Wahl der geeigneten Ausgangsmaterialien das Problem der Separation beim Transport weitgehend gelöst werden konnte.

Die derzeitigen Rohstoffe insbesondere der phosphatfreien Reiniger sind allerdings nicht so homogen. So können zwischen einigen Rohstoffen Unterschiede im Schüttgewicht von mehreren hundert Gramm pro Liter auftreten. Auch die Kornstruktur variiert von rundem Korn wie z. B. bei Perborat über gebrochenes Korn wie z. B. bei Soda bis zu kantigen Kristallen (z. B. Citrat), was dazu führt, daß die Mischungen meist nicht homogen sind und stark zum Separieren neigen.

Ein Verfahren zur Herstellung carbonathaltiger Granulate ist bereits aus der deutschen Patentanmeldung DE-OS-23 22 123 bekannt. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß nur ein spezielles, sehr feinteiliges Natriumcarbonat eingesetzt werden kann.

Um diesem Problem entgegenzutreten, wurden in der EP-0 488 868 Cogranulate beschrieben, die aus Soda und Silikat bestehen. Diese Granulate werden in einem speziellen Verfahren aus leichter Soda und Wasserglas gewonnen, wobei jedoch das Verfahren das Verhältnis von Soda zu Silikat auf die mögliche Variationsbreite der beiden Ausgangskomponenten Soda und Wasserglas beschränkt ist. Die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate können lediglich bis zu einem Gehalt von max. 35% Silikat hergestellt werden. Zudem bleibt auch bei diesen Granulaten das Problem der Uneinheitlichkeit und einer möglichen Separierung der Komponenten bestehen.

Ein weiterer Lösungsweg wird in der DE-OS-41 01 877 beschritten, in der ein Verfahren zur Herstellung carbonathaltiger Granulate beschrieben wird, wobei die Granulierung der Komponenten in einer Vorrichtung erfolgt, in der eine Granulierung gewünscht falls unter gleichzeitiger Trocknung der entstehenden Granulate durchgeführt werden kann. Jedoch liegt auch hier ein Nachteil des Verfahrens darin, daß die einzelnen Granulate während des Umfüllens oder des Transportes zerbrechen und ein Separieren in die einzelnen Komponenten auftreten kann.

Daneben besteht ein Bedarf im Stand der Technik an Granulaten mit hoher Schüttdichte, die dementsprechend kleinere Verpackungen bei gleichbleibendem Gewicht ermöglichen und so den Verpackungsaufwand vermindern. Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren wird im Sprühturm üblicherweise ein Granulat hergestellt, das eine Hohlstruktur und somit nur eine geringe Dichte besitzt. Dieses Granulat wird danach durch physikalische Behandlung zerkleinert und mit den weiteren Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen, die beispielsweise nicht im Sprühturm verarbeitet werden können, zum fertig konfektionierten Produkt vermisch. Damit verbunden sind die bereits oben beschriebenen Probleme des Entmischens.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln bereitzustellen, das auf einfache und betriebssichere Weise ein Granulat liefert, das sich durch eine gesteigerte mechanische Festigkeit gegen Zerbrechen auszeichnet, keiner Separation in die einzelnen Komponenten unterliegt und ein ausserordentlich schnelles Auflösen in der Wasch- oder Spüllauge gewährleistet.

Seitens der Erfinder wurde nun überraschenderweise

gefunden, daß die Aufgabe der Erfindung durch Bereitstellung eines zweistufigen Verfahrens gelöst werden kann, bei dem in der ersten Stufe eine pulverförmige Komponente unter Zumischung einer Flüssigkomponente in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer granuliert wird und in einer zweiten Stufe die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente in einer Trockenvorrichtung getrocknet wird.

Die vorliegende Erfindung ist daher gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei in einer ersten Stufe eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente unter Zumischung mindestens einer ersten Flüssigkomponente, die mindestens einen als Bindemittel für die pulverförmige Reinigungsmittelkomponente wirkenden Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer zu Granulatteilchen granuliert wird, in einer zweiten Stufe die gebildeten Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente, die mindestens einen Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, getrocknet werden.

Erfindungsgemäß wird unter Reinigungsmittelkomponente jede Art von Substanz verstanden, die üblicherweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln Verwendung finden kann. Unter dem Ausdruck feucht wird erfindungsgemäß verstanden, daß die Granulatteilchen noch einen Gehalt an der oder den in der ersten Stufe verwendeten Flüssigkomponente(n) aufweisen kann. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in einem Agglomeriermischer vom kontinuierlichen Typ eine pulverförmige Komponente unter Zusatz einer flüssigen Komponente zu einem feuchten Granulat agglomert. Das noch feuchte Granulat wird nach Überführung in einen Trockner unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente mit warmer Luft getrocknet, vorzugsweise so, daß durch die Verdunstungswärme das Granulat während des Trocknens auf einer Temperatur unterhalb der Temperatur der zugeführten Warmluft ("adiabatische Trocknung") gehalten wird.

Die pulverförmige Komponente, die in der Regel als Gerüstsubstanz für die als Flüssigkomponente verwendete Substanz oder darin gelösten Reinigungsmittelbestandteile verwendet wird und bevorzugt selbst den Reinigungsprozeß positiv beeinflussende Alkali-, Tensid- oder Komplexbildnereigenschaften hat, kann beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Zeolithen, Alkaliphosphaten, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten, Alkalisilikaten, Schichtsilikaten oder Mischungen davon besteht.

Die pulverförmige Komponente, deren Korngröße nicht entscheidend ist, solange sich die gewünschte Korngröße und Schüttdichte des fertigen Mehrkomponentengranulates einstellen lassen, wird in der Regel von oben in den Agglomeriermischer über Dosiervorrichtungen eindosiert. Die herabfallenden Pulverteilchen werden beispielsweise von der Seite her mit mindestens einer Flüssigkomponente besprüht und agglomerieren zu Granulatteilchen. Es können hier auch zwei unterschiedliche Flüssigkomponenten, die selbstverständlich auch einzeln verwendbar sind, verwendet werden, wobei die eine eine wäßrige Lösung von üblicherweise in Reinigungsmitteln enthaltenen Bestandteilen

wie Dispergiermitteln, Tensiden, Komplexbildnern oder Alkalisilikaten und die andere eine wasserfreie Lösung von Tensiden wie beispielsweise linearen Alkylbenzolsulfonaten sein kann. Die Menge der verwendeten Flüssigkomponente(n), die in der ersten Stufe zugemischt werden können, kann in Abhängigkeit von der Menge der verwendeten pulverförmigen Reinigungsmittelkomponente so groß gewählt werden, bis bei noch weiterer Zugabe ein Verklumpen der pulverförmigen Komponente und eine Art "Breibildung" im Agglomeriermischer zu beobachten wäre.

Die pulverförmige Komponente und die Menge der Flüssigkomponente können in der ersten Stufe über Dosiersysteme genau dosiert werden. Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter für den jeweiligen Einsatz können die Kornstruktur, Kornverteilung und das Schüttgewicht des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulats in weiten Bereichen eingestellt werden. So kann über die Menge der Flüssigkomponente, die im ersten Schritt zugesetzt wird, und deren Viskosität der Aufbau des Granulates in einem weiten Bereich beeinflußt werden. Dabei werden in der ersten Stufe des Verfahrens 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.% der Gesamtmenge der eingesetzten Flüssigkomponenten verwendet.

Als Agglomeriermischer können die im Stand der Technik bekannten Mischer verwendet werden, die zum Aufbau eines Granulates in der Lage sind. Vorzugsweise wird ein selbstreinigender Fallrohrmischer mit innenliegender Messerwelle eingesetzt, da dieser nicht zum Verstopfen neigt und bei vergleichsweise kleinen Dimensionen einen großen Durchsatz ermöglicht. Die Vermischung und Agglomeration der Komponenten werden dabei vor allem durch die Fliehkraft und die Mechanik der schnell drehenden Messer erreicht.

Die in dem Agglomeriermischer gebildeten und aus diesem vorzugsweise durch Einwirkung — der Schwerkraft heraustretenden Granulatteilchen werden in die Trockenvorrichtung überführt. Im einfachsten Fall ist der Agglomeriermischer oberhalb der Trockenvorrichtung angeordnet und die Granulatteilchen fallen direkt in die Trockenvorrichtung. Bevorzugt wird als Trockenvorrichtung ein Fließbettrockner verwendet, so daß die Granulatteilchen direkt aus dem Agglomeriermischer in das Fließbett fallen und durch die von unten eingeblasene Luft in der Schwebe gehalten und getrocknet werden. Dadurch wird verhindert, daß die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, zusammenbacken und ein inhomogenes oder grobkörniges Granulat bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem breiten Temperaturbereich durchgeführt werden, der nach oben durch die Zersetzungstemperatur einer der verwendeten Komponenten, z. B. des Bleichmittels, und nach unten durch die Fließfähigkeit der Flüssigkomponente begrenzt ist.

Gleichzeitig wird in der Trockenvorrichtung in dieser zweiten Stufe unter gleichzeitigem Trocknen in warmer Luft eine zweite Flüssigkomponente auf die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, aufgedüst. Die Menge der aufgedüsten Flüssigkomponente kann dabei in Abhängigkeit von der Menge an Granulatteilchen so groß gewählt werden, daß die Granulatteilchen gerade noch in der Schwebe gehalten werden können, ohne zu verklumpen. Hierzu kann es gegebenenfalls erforderlich sein, die von unten zum Trocknen der Granulatteilchen zugeführte Luftmenge zu erhöhen.

Die zweite Flüssigkomponente kann dabei eine andere oder die gleiche Zusammensetzung aufweisen wie die

erste Flüssigkomponente. Sie kann beispielsweise auch aus einer wäßrigen Lösung eines Feststoffes bestehen, der bereits in dem Granulat in fester Form vorliegt. So kann beispielsweise zur Herstellung eines Granulates zum Einsatz in Geschirreinigern Natriumcarbonat in Form von calcinierter Soda mit so viel in Form von Wasserglas vorliegendem Silikat granuliert werden, daß ein gewünschtes Korn entsteht, und dann kann in der zweiten Stufe so viel Wasserglas zusätzlich unter gleichzeitiger Trocknung aufgesprüht werde, daß das gewünschte Verhältnis von Silikat zu Soda erhalten wird. Der Trocknungsgrad kann dabei so angepaßt werden, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Granulates in der Waschlauge nicht nachteilig beeinflusst wird.

Somit läßt sich durch das Aufdüsen einer zweiten Flüssigkomponente die aufgetragene Feststoffmenge auf die pulverförmige Komponente weiter erhöhen und entsprechend ein Schüttgewicht erzielen, das mit den nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht zur Erreichung ist. Im Stand der Technik werden zur Zeit maximale Schüttgewichte von 700–750 g/l erreicht, während mit dem erfindungsgemäßen Verfahren solche von mehr als 800 g/l, bevorzugt sogar mehr als 850 g/l zu erzielen sind. Gleichzeitig wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Granulates in der Waschlauge nicht nachteilig beeinflusst, so daß nach Zumischen weiterer Komponenten im Endkonfektionierungsschritt, der sich an die Trocknungsstufe anschließt und in dem besonders temperatur- oder gegenüber anderen Inhaltsstoffen empfindliche Komponenten wie Bleichmittelaktivatoren, Enzyme oder Duftstoffe zugemischt werden können, fertige Reinigungsmittel mit hohen Schüttgewichten, sogenannte Kompaktreiniger, erhältlich sind, die verkleinerte Verpackungseinheiten erlauben. Gleichzeitig kann bei der Herstellung der Mehrkomponenten-Granulate durch den Wegfall der Sprühtrockentürme eine große Energieeinsparung erzielt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Endprodukt besteht somit im Kern aus einer Mischung der im Agglomeriermischer innig gemischten Ausgangsprodukte, während die um den Kern liegende Hülle einen schichtweisen Aufbau aus den in der Flüssigkomponente gelösten oder dispergierten Bestandteilen aufweist. In dem oben genannten Beispiel Soda/Silikat besteht der Kern aus einer Mischung von Soda und Silikat, während die den Kern nahezu vollständig umhüllende Schicht aus Silikat besteht. So ist es zum Beispiel auch möglich, Substanzen wie beispielsweise Duftstoffe oder Enzyme, die oxidations- oder lichtempfindlich sein können und sich während der Lagerung des fertigen Granulats zersetzen können, in der ersten Stufe in die Kernmischung zu mischen und dann durch die im zweiten Schritt aufgebrauchte Hüllschicht vor solchen Abbauprozessen zu schützen.

Je nach gewünschtem Produkt erschließen sich dem Fachmann eine Reihe von Möglichkeiten, welche Komponenten in welcher Stufe des Verfahrens eingesetzt werden können. So lassen sich einige Komponenten als pulverförmige Komponente vorlegen, die dann unter Zumischen der flüssigen Komponente granuliert wird. Es ist ebenso denkbar, daß die zur Herstellung eines Granulates als Pulver vorgelegte Komponente zur Herstellung eines anderen Granulates in gelöster Form, beispielsweise als wäßrige Lösung, auf eine pulverförmige Komponente aufgesprüht wird. Die genau Reihenfolge der Vorlage oder Zugabe der Komponenten wählt der Fachmann im Hinblick auf den Bestimmungszweck des Granulates. Die dabei eingesetzten Komponenten wer-

den üblicherweise in den im Stand der Technik bekannten Reinigungsmitteln verwendet und deren jeweilige Auswahl wird vom Fachmann nach bekannten Kriterien getroffen.

Als weitere Bestandteile des Mehrkomponenten-Granulates können im Stand der Technik bekannte und übliche Inhaltsstoffe für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel verwendet werden. Dazu gehören Tenside, Bleichmittel, Schauminhibitoren, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Farbstoffe und Dispergiermittel.

Die Ausführungsformen der Unteransprüche 6–13 betreffen bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Mehrkomponenten-Granulaten für bestimmte Einsatzzwecke.

So sind die Ausführungsformen nach Ansprüchen 6–8 auf Verfahren zur Herstellung von Granulaten gerichtet, die als wasserenthärtende Zusätze in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden. Bevorzugt wird dabei als pulverförmige Komponente eine Reinigungsmittelkomponente mit Builder-Eigenschaften verwendet, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zeolithen, Alkalicarbonaten, Alkalisilikaten, Schichtsilikaten oder Mischungen davon besteht. Dieser Builder-Komponente, die zusätzlich auch die Waschaktivität unterstützende Eigenschaften besitzen sollte, wird im Agglomeriermischer eine wäßrige Lösung einer gleichzeitig als Bindemittel für die pulverförmige Komponente wirkenden Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, organischen Komplexbildnern oder Mischungen davon besteht, zugemischt und granuliert. Zur Vereinfachung des Verfahrens werden bevorzugt identische Lösungen als erste und zweite Flüssigkomponente verwendet.

Besonders bevorzugt werden dabei als polymere Dispergiermittel Polymerisate und Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und deren Ester sowie Mischungen davon als auch Polyaminosäuren, und als organische Komplexbildner Nitrilotriessigsäure, Citrate, Alkaliphosphonate oder Mischungen davon verwendet. Durch die Wahl der festen Komponente und der Bestandteile der cogramulierten, bzw. der zweiten Flüssigkomponente lassen sich somit als Enthärter-Zusätze verwendbare Mehrkomponenten-Granulate herstellen, die aus beispielsweise 40–95 Gew.% anorganischen Ionenaustauscher wie Zeolith, der gegebenenfalls wie bei Typ A bis ca. 20 Gew.% Kristallwasser enthalten kann, oder Schichtsilikaten oder Mischungen daraus, 2–30 Gew.% der genannten polymeren Dispergiermittel, organischen Komplexbildner oder Mischungen davon sowie bis zu 50 Gew.% Soda, Natriumsesquicarbonat oder Alkaliphosphonate zusammengesetzt ist.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind auf die Herstellung von Mehrkomponenten-Granulaten für granuläre maschinelle Geschirrspülmittel gerichtet. Dabei lassen sich sowohl phosphatfreie als auch phosphathaltige Granulate herstellen. So ist die Ausführungsform nach Anspruch 9 auf ein Verfahren gerichtet bei dem in der ersten Stufe eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente, die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat oder Mischungen davon enthält, unter Zumischung mindestens einer ersten Flüssigkomponente aus einer wäßrigen Lösung von Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, in einem Agglomeriermischer granuliert wird, in einer

zweiten Stufe die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente, die mindestens einen Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, getrocknet werden. Die zweite Flüssigkomponente besitzt bevorzugt die gleiche Zusammensetzung wie die erste Flüssigkomponente.

Als Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat werden erfindungsgemäß bevorzugt Soda, Natriumhydrogencarbonat und -sesquicarbonat in Pulverform, besonders mit einem Schüttgewicht von 500 bis zu 1000 g/l, verwendet.

Die erste Flüssigkomponente hier weist in der Regel einen Gehalt an Alkalisilikat von 20 bis zu 55, bevorzugt 40 bis zu 45 Gew.% auf. Als Alkalisilikat wird erfindungsgemäß bevorzugt Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt mehr als 1,5/1, besonders bevorzugt größer als 1,8/1 verwendet.

Die gegebenenfalls in dem fertigen Granulat zusätzlich enthaltenen Inhaltsstoffe können dementsprechend je nach Eignung, Art oder Verfügbarkeit in der pulverförmigen Komponente oder in einer der flüssigen Komponenten vorliegen.

In einer einfachen Ausführungsform dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird calcinierte Soda in Form von Pulver in einem Granuliermischer unter hohen Fliehkräften mit einem Wasserglas mittlerer Viskosität von einigen hundert bis einigen tausend mPas (35–45 Gew.% Disilikat) granuliert. Das noch feuchte Granulat fällt direkt in einen mehrstufigen Fließbettrockner. In den ersten Kammern des Fließbettrockners wird unter gleichzeitigem Trocknen mit warmer Luft, die von unten durch den Siebboden geblasen wird, weiteres Wasserglas von der gleichen Art aufgesprüht.

Mit diesem Verfahren werden bevorzugt Mehrkomponenten-Granulate mit den folgenden Gehalten bereitgestellt:

10–90 Gew.% Alkalicarbonat, -hydrogencarbonat oder Mischungen davon;  
5–50 Gew.% Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt 1,5/1;  
0–20 Gew.% polymere Dispergiermittel;  
0–50 Gew.% Komplexbildner, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate oder organischen Komplexbildner;  
0–20 Gew.% Hilfsstoffe, ausgewählt aus der Gruppe der Bleichmittel, Schaum-inhibitoren, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Farbstoffen; und  
3–15 Gew.% Wasser,  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes phosphatfreies Mehrkomponenten-Granulat weist dabei bevorzugt folgende Gehalte auf:

30–70 Gew.% Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen davon;  
20–45 Gew.% Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$  von größer als 1,5/1, insbesondere größer als 1,8/1;  
0–20 Gew.% Polycarboxylat-Dispergiermittel vom Typ Copolymer Acrylsäure/Maleinsäure, insbesondere 5–15 Gew.%;  
0–40 Gew.% Komplexbildner

3–15 Gew.% Wasser, insbesondere 4–8 Gew.%;  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes phosphathaltiges Mehrkomponenten-Granulat weist dabei bevorzugt folgende Gehalte auf:

10–70 Gew.% Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen davon;  
20–45 Gew.% Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$  von größer als 1,5/1, insbesondere größer als 1,8/1;  
15–50 Gew.% Natriumtripolyphosphat;  
3–15 Gew.% Wasser, insbesondere 4–8 Gew.%;

wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Mehrkomponenten-Granulate insbesondere zum Einsatz in Waschpulvern mit hohem Schüttgewicht und niedriger Dosierung dadurch herstellen, daß in einer ersten Stufe eine pulverförmige Komponente, die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkalisilikat oder Mischungen davon und einen weiteren pulverförmigen Inhaltsstoff, ausgewählt aus Zeolithen, Schichtsilikaten, Alkaliphosphaten oder einer Mischung aus Zeolithen und Schichtsilikaten, und gegebenenfalls eine Bleichmittelkomponente enthält, unter Zumischung einer ersten Flüssigkomponente, ausgewählt aus einer wasserfreien Tensidzusammensetzung und/oder einer wäßrigen Lösung von polymeren Dispergiermitteln in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer granuliert werden, in einer zweiten Stufe die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente aus einer wäßrigen Lösung von polymeren Dispergiermitteln getrocknet werden.

Ein nach dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Mehrkomponenten-Granulat für den bevorzugten Einsatz in Waschmittelkompaktreinigern weist die folgenden Gehalte auf:

10–50 Gew.% Builderkomponente wie Zeolithe, Phosphate, Schichtsilikate oder Mischungen davon;  
5–30 Gew.% Alkalicarbonat, -hydrogencarbonat oder Mischungen davon, insbesondere Soda;  
5–30 Gew.% Bleichmittel, vorzugsweise Perborat als Monohydrat;  
3–20 Gew.% nichtionische Tenside, insbesondere Fettalkoholethoxylate;  
3–20 Gew.% anionische Tenside, insbesondere lineares Alkylbenzolsulfonat;  
2–15 Gew.% Dispergiermittel, insbesondere Polycarboxylate und andere Komponenten wie Phosphonate, die üblicherweise in Waschmitteln enthalten sind;  
2–15 Gew.% Wasser, als Kristallwasser oder in incalaren Schichten gebundenes Wasser.

Als Tensidkomponenten sind erfindungsgemäß nichtionische, anionische oder kationische Tenside verwendbar. Bevorzugt ist die Verwendung einer wasserfreien Lösung von linearen Alkylbenzolsulfonaten mit sauren Eigenschaften, da die infolge der Neutralisation zwischen den Säuregruppen des Tensids und der pulverförmigen Alkalikomponente entstehende Reaktionswärme dazu genutzt werden kann, die in der zweiten Stufe über die Warmluft zur Trocknung zugeführte Wärmemenge zu reduzieren. In allen Fällen führt das erfindungsgema-

Be Verfahren zu Produkten mit sehr guten Eigenschaften wie Einspülbarkeit, Auflösungsvermögen und Rieselfähigkeit.

Die vorliegende Erfindung ist daher auch auf ein und bevorzugt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Mehrkomponenten-Granulat gerichtet, wobei ein einzelnes Mehrkomponenten-Granulatteilchen dadurch gekennzeichnet ist, daß es einen Kern und mindestens eine den Kern nahezu vollständig umhüllende Beschichtung aufweist, wobei der Kern im wesentlichen aus einem Kogranulat von einer pulverförmigen Komponente, die Zeolithe, Alkaliphosphate, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkalisilikate oder Mischungen davon enthält, mit einer Bindemittelkomponente für die pulverförmige Komponente, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, wasserlöslichen Alkalisilikaten mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt von mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, oder Mischungen davon besteht, besteht; die den Kern umhüllende Beschichtung im wesentlichen aus einer Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, wasserlöslichen Alkalisilikaten mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt von mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, oder Mischungen davon besteht, besteht; und wobei der Kern und/oder die Beschichtung gegebenenfalls weitere Bestandteile, ausgewählt aus Dispergiermitteln, Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate oder organischen Komplexbildner, Hilfsstoffen, ausgewählt aus der Gruppe der Bleichmittel, Schaum-inhibitoren, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Farbstoffen, und Wasser enthalten.

Desweiteren ist die vorliegenden Erfindung bevorzugt auch auf ein Mehrkomponenten-Granulat gerichtet, das einen Kern und mindestens eine den Kern nahezu vollständig umhüllende Beschichtung aufweist, wobei der Kern aus einem Kogranulat, gebildet aus einer pulverförmigen Komponente, die calciniertes Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat oder Mischungen davon enthält, und einer Flüssigkomponente, die Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt mehr als 1,5/1 enthält, wobei Me für ein Alkalimetall steht, besteht, und die den Kern umhüllende Beschichtung im wesentlichen aus Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,5/1 besteht, wobei Me für ein Alkalimetall steht, und wobei der Kern und/oder die Beschichtung gegebenenfalls weitere Bestandteile, ausgewählt aus Dispergiermitteln, Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate oder organischen Komplexbildner, Hilfsstoffen, ausgewählt aus der Gruppe der Bleichmittel, Schaum-inhibitoren, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Farbstoffen, und Wasser enthält.

Weiterhin ist die Erfindung auch auf ein Wasch- und Reinigungsmittel gerichtet, das durch einen Gehalt an dem erfindungsgemäß hergestellten Mehrkomponenten-Granulat gekennzeichnet ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Re-

nigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente unter Zumischung mindestens einer ersten Flüssigkomponente, die mindestens einen als Bindemittel für die pulverförmige Reinigungsmittelkomponente wirkenden Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer zu Granulatteilchen granuliert wird, in einer zweiten Stufe die gebildeten Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente, die mindestens einen Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, getrocknet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Agglomeriermischer ein Fallstromagglomeriermischer verwendet wird und die aus diesem Agglomeriermischer austretenden Granulatteilchen unmittelbar, vorzugsweise durch Einwirkung der Schwerkraft, in die zweite Trockenvorrichtung überführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trockenvorrichtung ein Fließbettrockner verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Flüssigkomponente und die zweite Flüssigkomponente die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige Komponente der ersten Stufe aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zeolithen, Alkaliphosphaten, Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten, Alkalisilikaten, Schichtsilikaten oder Mischungen davon besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige Reinigungsmittelkomponente Buildereigenschaften besitzt und aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zeolithen, Alkalicarbonaten, Alkalisilikaten, Schichtsilikaten oder Mischungen davon besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als erste und/oder zweite Flüssigkomponente eine wäßrige Lösung einer als Bindemittel für die pulverförmige Komponente wirkenden Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, organischen Komplexbildnern oder Mischungen davon besteht, verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Dispergiermittel Polymerisate und Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und deren Ester sowie Mischungen davon als auch Polyaminosäuren, und als organische Komplexbildner Nitrilotriessigsäure, Citrate, Alkaliphosphonate oder Mischungen davon verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente, die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat oder Mischungen davon enthält, unter Zumischung mindestens einer ersten Flüssigkomponente aus einer wäßrigen Lösung von Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, in einem Agglomer-

riermischer granuliert wird, in einer zweiten Stufe die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente, die mindestens einen Reinigungsmittelinhaltsstoff enthält, getrocknet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9 zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln mit den folgenden Gehalten:

10–90 Gew.% Alkalicarbonat, -hydrogencarbonat oder Mischungen davon;

5–50 Gew.% Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt 1,5/1; 0–20 Gew.% polymere Dispergiermittel;

0–50 Gew.% Komplexbildner, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate oder organischen Komplexbildner;

0–20 Gew.% Hilfstoffe, ausgewählt aus der Gruppe der Bleichmittel, Schauminhibitoren, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Farbstoffen; und

3–15 Gew.% Wasser, wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10 zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln mit den folgenden Gehalten:

30–70 Gew.% Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen davon;

20–45 Gew.% Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$  von größer als 1,5/1, insbesondere größer als 1,8/1;

0–20 Gew.% Polycarboxylat-Dispergiermittel vom Typ Copolymer Acrylsäure/Maleinsäure, insbesondere 5–15 Gew.%;

0–40 Gew.% Komplexbildner

3–15 Gew.% Wasser, insbesondere 4–8 Gew.%; wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulates zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln mit den folgenden Gehalten:

10–70 Gew.% Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen davon;

20–45 Gew.% Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$  von größer als 1,5/1, insbesondere größer als 1,8/1

15–50 Gew.% Natriumtripolyphosphat;

3–15 Gew.% Wasser, insbesondere 4–8 Gew.%; wobei die Summe der Gewichtsanteile der einzelnen Komponenten im Mehrkomponenten-Granulat 100 Gew.% beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe eine pulverförmige Komponente, die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkalisilikat oder Mischungen davon und einen weiteren pulverförmigen Inhaltsstoff, ausgewählt aus Zeolithen, Schichtsilikaten, Alkaliphosphaten oder einer Mischung aus Zeolithen und Schichtsilikaten, und gegebenenfalls eine Bleichmittelkomponente enthält, unter

Zumischung einer ersten Flüssigkomponente, ausgewählt aus einer wasserfreien Tensidzusammensetzung und/oder einer wäßrigen Lösung von polymeren Dispergiermitteln in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer granuliert werden, in einer zweiten Stufe die Granulatteilchen, die noch feucht sein können, in eine Trockenvorrichtung überführt und dann in dieser Trockenvorrichtung unter gleichzeitigem Besprühen mit einer zweiten Flüssigkomponente aus einer wäßrigen Lösung von polymeren Dispergiermitteln getrocknet werden.

14. Mehrkomponenten-Granulat, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Kern und mindestens eine den Kern nahezu vollständig umhüllende Beschichtung aufweist, wobei der Kern aus einem Kogranulat von einer pulverförmigen Komponente, die Zeolithe, Alkaliphosphate, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisilikate oder Mischungen davon enthält, mit einer als Bindemittel für die pulverförmige Komponente wirkenden Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, wasserlöslichen Alkalisilikaten mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt von mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, oder Mischungen davon besteht, gebildet ist, und die den Kern umhüllende Beschichtung im wesentlichen aus einer Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus polymeren Dispergiermitteln, wasserlöslichen Alkalisilikaten mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$  von größer als 1,0/1, bevorzugt von mehr als 1,5/1, wobei Me für ein Alkalimetall steht, oder Mischungen davon besteht, und wobei der Kern und/oder die Beschichtung gegebenenfalls weitere Bestandteile, ausgewählt aus Dispergiermitteln, Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphate oder organischen Komplexbildner, Hilfstoffen, ausgewählt aus der Gruppe der Bleichmittel, Schauminhibitoren, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Farbstoffen, und Wasser enthalten.

15. Mehrkomponenten-Granulat nach Anspruch 14, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

16. Wasch- und Reinigungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mehrkomponenten-Granulat nach Anspruch 14 oder 15.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**